

伞形科中药的研究

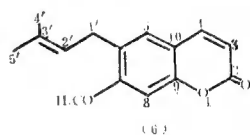
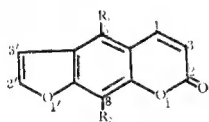
VII. 白亮独活根的化学成分 (1)

孙汉董 林中文 钮芳娣

(中国科学院昆明植物研究所)

白亮独活 (*Heracleum candicans* Wall.) 广泛分布于川西、滇西北和西藏等地。根供药用, 具搜风祛湿、通经活络等功效^[1]。为探讨其药效成分, 我们对四川小金两河产白亮独活根的乙醚提取物进行了研究。

提取分离方法如下: 根粉用乙醚浸泡, 得深棕红色总抽出物约6.84%。取65克抽出物经中性氧化铝(层析用, 上海市五四农场化学试剂厂出品)柱层析, 依次用石油醚, 石油醚-乙醚 (9.5:0.5, 8.5:1.5, 7:3, 5:5, 3:7), 乙醚洗脱; 以及硅胶制备薄层层析分离, 现已分得6种香豆素类化合物。经鉴定其中5种为线型呋喃香豆素, 即: 佛手柑内酯 (bergapten) (1), 白芷属素 (heraclenin) (2), 白芷属脑 (heraclenol) (3), 异虎耳草素 (isopimpinellin) (4) 和花椒毒素 (xanthotoxin) (5); 另一种为简单类型香豆素椒木栓素 (suberosin) (6)



(1) $R_1 = \text{OCH}_3$, $R_2 = \text{H}$

(2) $R_1 = \text{H}$, $R_2 = -\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C} \begin{matrix} 1'' \\ 2'' \\ 3'' \end{matrix} \begin{matrix} 4'' \\ 5'' \end{matrix}$

(3) $R_1 = \text{H}$, $R_2 = -\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C} \begin{matrix} 1'' \\ 2'' \\ 3'' \end{matrix} \begin{matrix} 4'' \\ 5'' \end{matrix}$

(4) $R_1 = R_2 = -\text{OCH}_3$

(5) $R_1 = \text{H}$, $R_2 = -\text{OCH}_3$

佛手柑内酯 (1) 从石油醚-乙醚 (8.5:1.5) 洗脱部分分得一具黄绿色荧光的结晶, 石油醚-丙酮重结晶得无色针状结晶, mp 190—191°C, 得量1.6克, 收率约为

0.17% (以生药计, 下同)。C₁₂H₈O₄ (M⁺216), 元素分析: 计算值 (%), C 66.67, H 3.73; 分析值 (%), C 67.10, H 3.52。IR ν_{max} (KBr) cm⁻¹: 1715, 1620, 1605, 1580, 1213, 1160, 1123, 1097, 1078, 980, 895, 819, 718。¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 8.15 (1H, dd, J=10, 0.7Hz, 4-H), 7.59 (1H, d, J=2.5Hz, 2'-H), 7.12 (1H, dd, J=1, 0.7Hz, 8-H), 7.02 (1H, dd, J=2.5, 1Hz, 3'-H), 6.26 (1H, d, J=10Hz, 3-H), 4.27 (3H, s, 5-OCH₃)。MS (EI) m/z: 216 (M⁺), 201, 188, 173, 145, 131, 117, 98, 89, 74, 63, 51, 41, 29。以上光谱数据与标准品佛手柑内酯^[2]一致, 混合熔点亦不显示下降。

白芷属素(2) 石油醚-乙醚 (5:5) 洗脱部分得无色针晶4.1克 (石油醚-丙酮重结晶), 得率约0.43%。mp 106—108°C, $[\alpha]_D^{25} \pm 0^\circ$, C₁₆H₁₄O₅ (M⁺286), 元素分析: 计算值 (%), C 67.12, H 4.93; 分析值 (%), C 66.65, H 5.03。IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 1713, 1628, 1588, 1213, 1150, 1123, 1095, 1083, 1027, 988, 875, 790, 770, 750。MS (EI) m/z: 286 (M⁺), 202, 173, 145, 129, 89, 59, 41, 27。¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 7.78 (1H, d, J=9.5Hz, 4-H), 7.70 (1H, d, J=2.2Hz, 2'-H), 7.40 (1H, s, 5-H), 6.83 (1H, d, J=2.2Hz, 3'-H), 6.37 (1H, d, J=9.5Hz, 3-H), 4.59 (2H, d, J=5.4Hz, 1''-H₂), 3.30 (1H, t, J=5.4Hz, 2''-H) 1.35, 1.28 (各3H, s, 4''和5''-CH₃)。以上与文献^[3]所载heraclenin的¹H NMR数据完全一致。¹³C NMR的测定 (见表1) 进一步肯定了 (2) 的结构。

表1 化合物 (2), (5), (6) 的¹³C化学位移值^{a)}

碳的编号	(2)	(5)	(6)
C-2	160.2(s)	160.4(s)	161.3(s)
C-3	114.7(d)	114.6(d)	112.6(d)
C-4	144.3(d)	144.3(d)	143.5(d)
C-5	113.9(d)	112.9(d)	127.3(d)
C-6	125.9(s)	126.1(s)	127.3(s)
C-7	148.2(s)	147.6(s)	160.5(s)
C-8	131.2(s)	132.8(s)	98.3(d)
C-9	143.5(s)	142.9(s)	154.3(s)
C-10	116.4(s)	116.4(s)	111.8(s)
C-1'			27.7(d)
C-2'	146.7(d)	146.6(d)	121.2(d)
C-3'	106.8(d)	106.7(d)	133.4(s)
C-4'			25.7(q)
C-5'			17.6(q)
C-1''	72.4(t)		
C-2''	61.3(d)		
C-3''	58.1(s)		
C-4''	18.8(q)		
C-5''	24.5(q)		
-OCH ₃		61.3(q)	55.7(q)

a) 化合物 (2), (5), (6) 均以CDCl₃作溶剂, TMS为内标下测定, 各信号的排布是基于质子噪声去偶 (PND), 偏共振去偶和有关类似化合物^[5]的比较而加以确定。

白芷属脑 (3) 石油醚-乙醚 (3 : 7) 洗脱部分主含显淡黄色荧光点化合物, 乙酸乙酯结晶得 mp 116—118°C 的微黄色棱柱状结晶 0.7 克, 收率 0.07%, $C_{16}H_{16}O_6$ (M^+304)。IR $\nu_{max}^{KBr} cm^{-1}$: 3420, 1705, 1620, 1582。 1H NMR ($CDCl_3$) δ ppm: 7.76 (1H, d, $J=9.5$ Hz, 4—H), 7.70 (1H, d, $J=2.2$ Hz, 2'—H), 7.38 (1H, s, 5—H), 6.82 (1H, d, $J=2.2$ Hz, 3'—H), 6.35 (1H, d, $J=9.5$ Hz, 3—H), 4.78 (1H, dd, $J=2.9, 10$ Hz, 1''—Ha), 4.45 (1H, dd, $J=7.6, 10$ Hz, 1''—Hb), 3.90 (1H, dd, $J=2.9, 7.6$ Hz, 2''—H), 1.34, 1.30 (各 3H, s, 4'' 和 5''— CH_3)。以上光谱数据与标准品 heracleenol^[4] 完全一致, 二者测混合熔点亦不显示下降。

异虎耳草素 (4) 石油醚-乙醚 (7 : 3) 洗脱部分, 经氧化铝柱再次层析, 得一在紫外光下呈暗棕色荧光化合物, 乙酸乙酯-石油醚结晶得 0.9 克微黄色针晶, 得率 0.10%。mp 149—151°C。 $C_{13}H_{10}O_5$ (M^+246)。元素分析: 计算值 (%), C 63.41, H 4.09; 分析值 (%), C 63.37, H 4.12。IR $\nu_{max}^{KBr} cm^{-1}$: 1755, 1720, 1615, 1597, 1220, 1172, 1140, 1094, 1070, 890, 868。 1H NMR ($CDCl_3$) δ ppm: 8.12 (1H, d, $J=10$ Hz, 4—H), 7.63 (1H, d, $J=2.5$ Hz, 2'—H), 7.00 (1H, d, $J=2.5$ Hz, 3'—H), 6.28 (1H, d, $J=10$ Hz, 3—H), 4.17, 4.16 (各 3H, s, 5—和 8— OCH_3)。MS (EI) m/z : 246 (M^+), 231, 216, 203, 188, 175, 160, 147, 132, 119, 104, 89, 76, 66, 50, 38, 29。以上与标准品 isopimpinellin^[2] 数据一致, 二者测混合熔点亦不显示下降。

花椒毒素 (5) 从 8.5 : 1.5 的石油醚-乙醚洗脱部份得具橙黄色荧光化合物, 乙酸乙酯-石油醚结晶得 mp 148—150°C 的无色针晶 1.1 克, 收率 0.12%。 $C_{12}H_8O_4$ (M^+216)。元素分析: 计算值 (%), C 66.67, H 3.73; 分析值 (%), C 66.30, H 3.86。IR $\nu_{max}^{KBr} cm^{-1}$: 1705, 1615, 1585, 1545, 1180, 1150, 1095, 1020, 995, 870, 820, 758。 1H NMR ($CDCl_3$) δ ppm: 7.77 (1H, d, $J=9.5$ Hz, 4—H), 7.69 (1H, d, $J=2.5$ Hz, 2'—H), 7.37 (1H, s, 5—H), 6.82 (1H, d, $J=2.5$ Hz, 3'—H), 6.37 (1H, d, $J=9.5$ Hz, 3—H), 4.30 (3H, s, 8— OCH_3)。MS (EI) m/z : 216 (M^+), 201, 188, 173, 158, 145, 131, 117, 98, 89, 74, 63, 50, 38, 29。以上与文献^[3] 所载 xanthotoxin 数据完全一致。 ^{13}C NMR 的测定结果见表 1。

椒木桉素 (6) 石油醚-乙醚 (7 : 3) 洗脱部分再经中性氧化铝柱层析, (8 : 2) 石油醚-乙醚洗脱馏段中含有具紫色荧光化合物, 甲醇重结晶得 mp 85—86°C 的无色棱柱结晶 1.5 克, 收率 0.16%。 $C_{15}H_{16}O_3$ (M^+244)。元素分析: 计算值 (%), C 73.75, H 6.60; 分析值 (%), C 73.87, H 6.64。IR $\nu_{max}^{KBr} cm^{-1}$: 1720, 1610, 1550, 1270, 1200, 1142, 1118, 1010, 915, 885, 828。 1H NMR ($CDCl_3$) δ ppm: 7.62 (1H, d, $J=9.5$ Hz, 4—H), 7.18 (1H, s, 5—H), 6.77 (1H, s, 8—H), 6.23 (1H, d, $J=9.5$ Hz, 3—H), 5.28 (1H, s, tq, $J=7.3, 1$ Hz, 2''—H), 3.89 (3H, s, 7— OCH_3), 3.30 (2H, d, $J=7.3$ Hz, 1''—H), 1.77 (3H, d, $J=1$ Hz, 4''— CH_3), 1.70 (3H, s, 5''— CH_3)。MS (EI) m/z : 244 (M^+), 229, 201, 189, 173, 159, 141, 131, 115, 103, 89, 77, 67, 51, 39, 27。以上与文献^[3] 所载 Suberosin 数据完全一致。 ^{13}C NMR 的测定 (见表 1) 进一步支持了 (6) 的结构。

本研究采用 IR-450 型分光光度计测定红外光谱; 1H 和 ^{13}C NMR 波谱, 除化合物 (3) 用 Brucker WH-90 型测定外, 其余均用 JNM-FX-100 型波谱仪测定, TMS 内标;

MS用日本电子 JMS-D-300型质谱仪测定; 荧光是在254nm紫外分析仪下观测。

致谢: 研究样品系成都中药材采购供应站代购。本研究各化合物光谱主要由日本大鵬药品工业(株)研究部南庆典, 丸中照义, 梅野等先生协助测定; 元素分析由本所秦润保同志所做, 红外光谱由杨淑兰同志测定, 谨此统表谢意。

参 考 文 献

- [1] 云南省植物研究所, 1972: 云南经济植物, 476页。
- [2] 孙汉董等, 1980: 云南植物研究, 2 (2): 224—227。
- [3] Steck, W. and M. Mazurek, 1972: Identification of natural coumarins by NMR spectroscopy, *Lloydia*, 35 (4): 418—430。
- [4] 孙汉董等, 1978: 植物学报, 20 (3), 244—257。
- [5] 孙汉董等, 1982: 药学报, 17 (11), 835—840。

A STUDY OF CHINESE DRUGS OF UMBELLIFERAE VII. CHEMICAL CONSTITUENTS OF THE ROOTS OF *HERACLEUM CANDICANS* WALL (1)

Sun Handong, Lin Zhongwen and Niu Fangdi

(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica)

Abstract

The dried roots of *Heracleum candicans* Wall. were extracted with ether, and the extract chromatographed over alumina. It afforded five known furano-coumarins and one known simple coumarin which were identified as bergapten, heraclenin, heraclenol, isopimpinellin, xanthotoxin and suberosin.

In addition, the ^{13}C NMR spectral data of heraclenin, xanthotoxin and suberosin are presented.